

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Robert SUREAU

Ingénieur E. P. C. I.

1^{re} THÈSE. — Action du bisulfite de sodium sur le 1-nitroso-2-anthrol.
Contribution à l'étude de l'acide 1-amino-2-anthrol-4-sulfonique.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

21 MARS 1935

Soutenues le

1935, devant la Commission d'examen

Président : M^{me} RAMART-LUCAS.

Examineurs : { M. HACKSPILL.
 { M. H. GAULT.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1935

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Robert SUREAU

Ingénieur E. P. C. I.

1^{re} THÈSE. — Action du bisulfite de sodium sur le 1-nitroso-2-anthrol.
Contribution à l'étude de l'acide 1-amino-2-anthrol-4-sulfonique.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1935, devant la Commission d'examen

Président : M^{me} RAMART-LUCAS.

Examineurs : { M. HACKSPILL.
 { M. H. GAULT.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1935

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	EMILE PICARD.	PÉCHARD.	LESPIKAU.
	RÉMY PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND . . .	T	Chimie biologique.	A. DEBIERNE . . .	Radioactivité.
M. CAULLERY . . .	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	A. DUFOUR . . .	T Physique (P. C. B.).
G. URBAIN . . .	T	Chimie générale.	L. DUNOYER . . .	Optique appliquée.
Emile BOREL . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	A. GUILLIERMOND	T Botanique (P. C. B.)
Jean PERRIN . . .	T	Chimie physique.	M. JAVILLIER . . .	Chimie biologique.
H. ABRAHAM . . .	T	Physique.	L. JOLEAUD . . .	Paléontologie.
E. CARTAN . . .	T	Géométrie supérieure.	ROBERT-LÉVY . . .	Zoologie.
M. MOLLIARD . . .	T	Physiologie végétale.	E. PICARD . . .	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE . . .	T	Physiologie générale.	Henri VILLAT . . .	T Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT . . .	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Ch. JACOB . . .	T Géologie.
A. COTTON . . .	T	Recherches Physique.	P. PASCAL . . .	T Chimie minérale.
J. DRACH . . .	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	M. FRÉCHET . . .	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY . .	T	Enseignement de Physique.	E. ESCLANGON . .	T Astronomie.
Charles PÉREZ . .	T	Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	T Chimie organique.
Léon BERTRAND .	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN . . .	T Mécanique physique et expérimentale.
N	T	Théories chimiques.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides
P. PORTIER . . .	T	Physiologie comparée.	PAUTHENIER . . .	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD . . .	T	Biologie expérimentale.	De BROGLIE . . .	T Théories physiques.
M. GUICHARD . .		Chimie minérale.	CHRÉTIEN . . .	Optique appliquée.
Paul MONTEL . .	T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	P. JOB	Chimie générale.
P. WINTREBERT .	T	Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE . . .	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM .	T	Botanique.	PRENANT	Zoologie.
O. DUBOSCQ . . .	T	Biologie maritime.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	BOHN	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN . . .	T	Minéralogie.	COMBES	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY .		Pétrographie.	GARNIER	Calcul différentiel.
H. BÉNARD . . .	T	Mécanique expérimentale des fluides.	PÉRÈS	Mécanique des fluides.
A. DENJOY . . .	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL . . .	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD . . .	T	Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER	Physiologie générale.
Eugène BLOCH .	T	Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT . . .	Technique Aéronautique
G. BRUHAT . . .		Physique.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS . . .		Physique.	G. RIBAUD	T Hautes températures.
			CHAZY	T Mécanique rationnelle.
			GAULT	Chimie (P. C. B.)
			CROZE	Physique.
			DUPONT	T Théories chimiques.
			LANQUINE	Géologie.
			VALIRON	Mathématiques générales.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



A MES CHERS PARENTS

Ce travail a été exécuté au laboratoire
de M. Battegay, Directeur de l'Ecole
supérieure de Chimie de Mulhouse.

Qu'il veuille bien trouver ici l'ex-
pression de ma profonde gratitude pour
la bienveillance et l'intérêt avec lesquels
il n'a cessé de me prodiguer ses conseils.

ACTION DU BISULFITE DE SODIUM SUR LE 1-NITROSO-2-ANTHROL

Contribution à l'étude de l'acide 1-amino-2-anthrol-4-sulfonique

INTRODUCTION

L'emploi de l'acide 1 amino-2 naphthol-4 sulfonique (acide de Boeniger) comme terme à diazoter, dans la production de colorants azoïques fort importants pour la teinture de la laine et dont certains sont également utilisés en héliographie, nous a incité à examiner le dérivé correspondant dans la série anthracénique : l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique.

La préparation a été réalisée à partir du 1 nitroso-2 anthrol déjà obtenu par Lagodzinski (1). Elle a été calquée sur celle de l'acide de Boeniger (2) dont le principe consiste à faire réagir l' α -nitroso- β -naphthol avec du bisulfite de sodium et, en fin de réaction, avec de l'acide chlorhydrique.

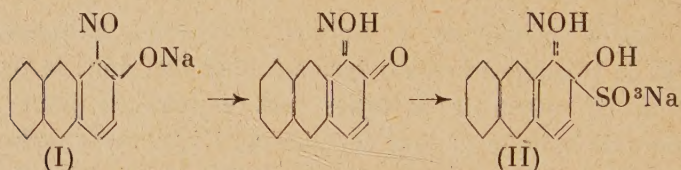
Le mécanisme de la réaction qui mène dans ces conditions à l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique peut s'interpréter par les mêmes considérations que celles admises d'une façon générale par MM. Battegay et Riesz (3), dans leur étude relative à l'action du bisulfite sur les dérivés nitrosés du β -naphthol.

(1) Lagodzinski, *A*, 342, 67.

(2) Schmidt, *J. pr.* (2), 44, 531.

(3) Battegay et Riesz, *Bull.*, 51, 902.

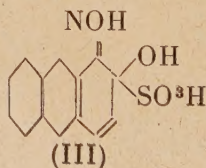
Lorsqu'en effet, nous utilisons dans la réaction avec le bisulfite de sodium en excès, le sel de sodium pur du 1 nitroso-2 anthrol, nous observons, par le virage de la coloration du produit de départ, qui passe du vert jaune au brun orangé, que le nitroso anthrol est mis en liberté. Celui-ci passe, vers 40°-50°, à peu près intégralement en solution et crée une liqueur verte, qui au bout de peu de temps, dépose une poudre cristalline blanche légèrement jaunâtre. Nous l'avons identifiée avec la combinaison bisulfitique du nitroso anthrol, facile à purifier par suite de la différence de solubilité qu'elle possède dans l'eau à chaud et à froid.



Ce composé fournit avec les sels de fer, aluminium, chrome, nickel, cobalt, etc... des laques insolubles, de couleur très variable suivant le métal. Cette propriété, due à la fonction o-quinone-oxime, permettrait d'obtenir une gamme de nuances étendue, dans la teinture de la laine et du coton, préalablement mordancés dans un bain de sel métallique.

Rappelons à cet égard, que le composé bisulfité de l' α -nitroso- β -naphthol se comporte d'une façon tout à fait semblable et trouve un emploi en teinture sous le nom de Naphtine S.

L'identification du composé bisulfité est corroborée par celle de l'acide libre correspondant (III),

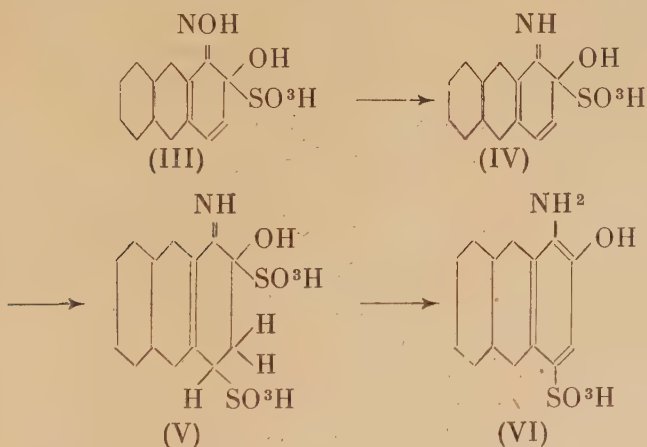


dont la stabilité est suffisante pour permettre la séparation et les dosages d'azote et de soufre. Nous avons séparé cet acide libre à l'état de fines aiguilles jaunes, en ajoutant d'acide chlorhydrique concentré, la solution également concentrée et froide de la combinaison bisulfite.

Lorsqu'au contraire, cette solution aqueuse relativement diluée, est traitée à 30-35° par un excès de bisulfite ou mieux saturée de gaz sulfureux, puis additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique 1 : 1, elle abandonne, au bout d'un certain temps, de petites aiguilles prismatiques jaune verdâtre. Il s'agit de l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique (1) qui possède des propriétés en tous points analogues à celles de l'acide de Boeniger.

Nous interprétons les différentes phases de la réaction d'après le schéma suivant :

La combinaison bisulfite (III) subit dans une première transformation une réduction partielle donnant le composé de formule (IV).



(1) Au moment où nous avons entrepris cette étude, nous avons en vain recherché dans la littérature, l'existence de l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique. C'est par hasard que nous avons découvert beaucoup plus tard qu'il était signalé incidemment dans un travail

Ce composé, dans une 2^e phase additionne une nouvelle molécule de bisulfite sur les atomes de carbone 3 et 4, conduisant au terme intermédiaire (V) qui, par élimination du bisulfite prélevé sur les carbones 2 et 3 et par transposition de l'atome d'hydrogène du carbone 4, fournit finalement l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique.

L'étude des propriétés de l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique fait l'objet des trois chapitres suivants :

1^o La diazotation et les réactions du groupement diazoïque : copulation, décomposition à la lumière, réaction de Sandmeyer. Cette étude est faite comparativement au diazo de l'acide de Boeniger ;

2^o L'oxydation de l'acide amino-anthrol-sulfonique en dérivé β -anthraquinonique soit l'acide β -anthraquinone-4 sulfonique, et l'allure réactionnelle de ce dernier envers les amines primaires aromatiques.

3^o L'oxydation de l'acide amino-anthrol-sulfonique en dérivés γ -anthraquinoniques, portant par conséquent sur les carbones 9 et 10 et conduisant à l'acide 1 amino-2 oxy-anthraquinone-4 sulfonique, et accessoirement, à un dérivé anthraquinonique contenant du chrome à l'état complexe. Nous avons, pour orienter l'oxydation dans ce sens, été conduits à protéger les groupements amine et hydroxyle, qui polarisent apparemment très facilement l'oxydation dans leur noyau, en les bloquant par acétylation. Ce chapitre comprend donc l'acétylation de l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique et, par comparaison, celle de l'acide de Boeniger.

de Fieser, intitulé le 2 hydroxy 1-4 anthraquinone (*Ann. Soc.*, 50, 465). Cet auteur fait réagir le bisulfite et l'acide sulfurique sans précaution spéciale, sur le nitrosoanthrol et obtient sans isoler le terme intermédiaire, cet acide avec, d'ailleurs, de très mauvais rendements. Fieser se borne à mentionner l'oxydation de ce produit.

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE I

Diazotation.

L'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique présente à la diazotation les mêmes particularités que son congénère l'acide de Boeniger. Dans les conditions habituelles, cette diazotation est entravée par l'oxydation qui est prépondérante et conduit à l'acide β -anthraquinone-4 sulfonique. Ce n'est qu'en présence de sulfate de cuivre, dont des traces sont d'ailleurs suffisantes, que la diazotation s'effectue normalement, conformément à la technique imaginée par Sandmeyer (1) pour l'acide de Boeniger.

L'acide mis en suspension aqueuse, en présence de traces de sulfate de cuivre et additionné de la quantité théorique de nitrite, se dissout rapidement. La solution abandonne, au bout de peu de temps, des aiguilles prismatiques rouge brique.

Les propriétés de ce corps sont tout à fait comparables à celles du diazo de l'acide de Boeniger : solubilité relative qui permet d'ailleurs la recristallisation de l'eau chaude, sans décomposition notable ; acidité de la solution aqueuse ; possibilité d'obtenir des sulfonates neutres des métaux

(1) Sandmeyer, *D. R. P.*, 17024 (1904), *Frdl.*, VIII, 640.

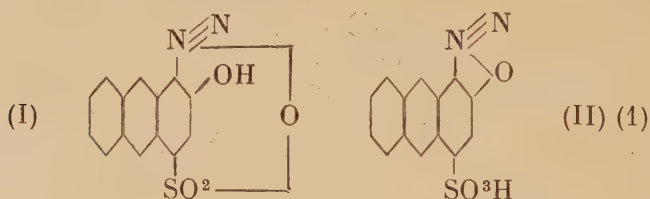
tels que sodium, cuivre, zinc, etc... ; copulation nulle en milieu acide.

Le diazo anthracénique se distingue toutefois, par sa couleur propre qui est rouge brique, et la puissante coloration rouge cerise de sa solution sulfurique concentrée. Le diazo de l'acide de Boeniger, jaune, ne donne qu'une liqueur jaune pâle en solution dans l'acide sulfurique concentré. Cette différence de coloration observée ne peut être attribuée qu'à la différence des structures naphthalénique et anthracénique des deux composés.

Si l'on compare, en effet, dans le tableau ci-contre, les corps correspondants dans les séries naphthalénique et anthracénique, on constate, en passant de la première à la seconde, un accroissement régulier des longueurs d'onde des couleurs observées. Le diazo suit cette règle.

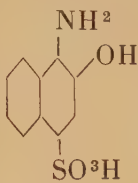
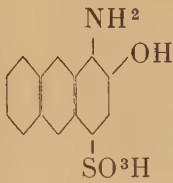
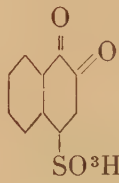
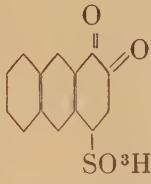
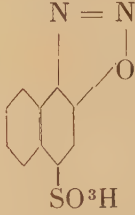
Cet ensemble de considérations nous a incité à accorder au diazo de l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique la constitution d'un diazo-oxyde de préférence à celles qui furent également proposées pour ce genre de composé.

Rappelons d'abord la formule bêtaïnique (I) qui ne permet pas d'expliquer l'acidité de la solution du diazo. Cette acidité répond d'ailleurs à un équivalent d'alcali.



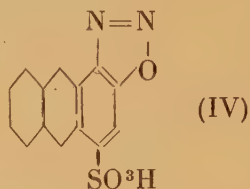
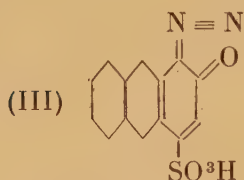
La formule (II) préconisée par Klémenc semble aussi inadmissible. On conçoit mal, étant donnée la présence du radical acide sulfonique libre dans la molécule, que le groupe hydrate de diazonium fortement basique, puisse

(1) *Ber.*, 47, 1407.

	Couleur du produit	Coloration de la solution sulfurique concentrée
	blanc	jaune
	jaune vert	bleu indigo
	jaune orangé	orangé brun
	rouge	violet
	jaune pâle	jaune pâle
Diazo de l'acide 1 amino 2 anthrol 4 sulfonique	rouge brique	rouge cerise

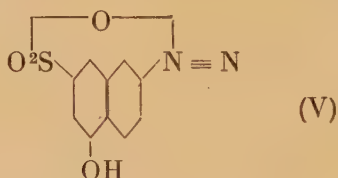
être neutralisé de préférence par le groupement phénolique faiblement acide.

Il y aurait encore à envisager la formule quinone-diazide (III) et la formule diazo-oxyde (IV).



L'argument qui militerait le plus en faveur de la formule quinoïde serait celui de la coloration. Nous avons vu plus haut que celle-ci s'expliquait, déjà en partie du moins, par la nature anthracénique de la molécule.

Dans le même ordre d'idée, il convient de rappeler l'existence de sels de diazonium typiques, donc sans structure quinone-diazide, qui sont fortement colorés, tels que : les sels de diiodo phényle-diazonium, de fluorényle-diazonium, de phénantrényle-diazonium (1). D'autre part il existe des diazos colorés, dérivant également d'aminonaphtols, tels celui de l'acide J (2) (V) dont la structure ne peut s'expliquer par une formule quinoïde, à moins d'admettre une liaison pontale peu vraisemblable.

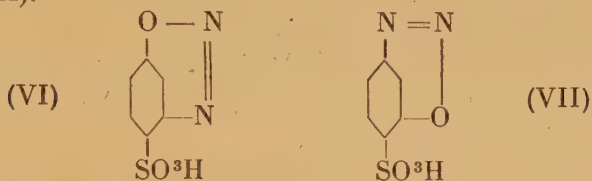


Enfin signalons les dérivés diazotés des m.amino-phénols sulfonés, qui possèdent une acidité indiscutable, tout en étant exempts d'anions provenant d'acide minéral.

(1) Hantzsch, *Ber.*, 25, 888.

(2) M. Battegay et A. Wolff, *Bull.*, 1923, p. 1487.

Ces composés diazoïques ne peuvent évidemment pas avoir une structure de quinone diazide, la m.benzo-quinone correspondante étant théoriquement exclue. Ces composés diazoïques ne peuvent avoir que la constitution que leur assignent MM. Battegay et J. Schmitt (1) et qui répond à la formule diazooxyde, soit les formules (VI) et (VII).



Toutes les autres propriétés de notre diazo s'expriment sans aucune objection par la formule diazooxyde. Le cycle diazo-oxyde, plus généralement applicable, permet ainsi d'expliquer la copulation difficile du diazo anthracénique qui exige un milieu très alcalin. Il rend parfaitement compte de la stabilité relativement grande du diazo, qui peut être recristallisé de l'eau chaude, et même séché au-dessus de 100° sans décomposition, celle-ci, en parfait accord avec sa nature diazoïque, ayant lieu avec déflagration à 170° seulement. De même la réaction lente et difficile du chlorure cuivreux sur la fonction diazoïque laisse supposer, comparativement à un diazo normal, que cette fonction forme un cycle fermé.

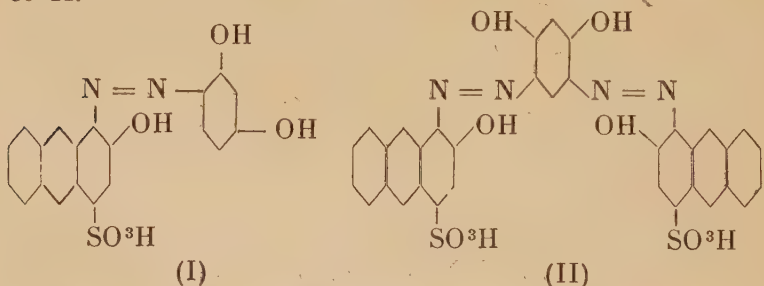
Les auteurs précités, MM. Battegay et J. Schmitt, réfutèrent également la nature quinone-diazide du diazo de l'acide de Boeniger, par sa passivité envers certains agents de réduction. En assimilant la quinone-diazide à la β -naphthoquinone, ces auteurs admettaient que la première aurait dû être douée de pouvoir oxydant qui fait effectivement défaut au diazo de l'acide de Boeniger. Nous avons également tenu compte de cet appui expérimental. Tout en con-

(1) M. Battegay et J. Schmitt, *Bull.*, 1927, p. 205.

firmant, et la passivité du diazo de l'acide de Boeniger, et celle du diazo anthracénique, envers l'acide iodhydrique dilué, ou envers une solution neutre d'indigosol 0, nous avons constaté avec surprise, que les dérivés 4-sulfonés de la β -naphthoquinone comme de la β -anthraquinone sont également dépourvus de pouvoir d'oxydation envers les mêmes agents. Cette passivité de composés indiscutablement quinoniques a sans doute son origine dans la présence du groupement sulfonique qui, comme nous le montrons plus loin, est doué d'une mobilité exceptionnelle et caractéristique.

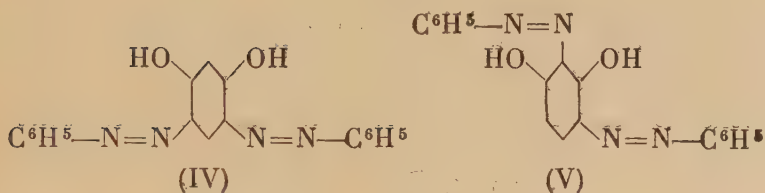
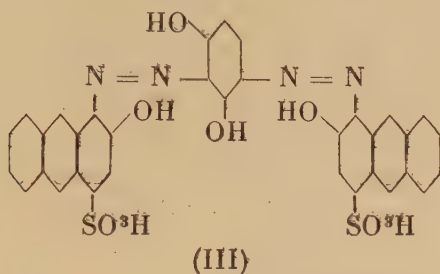
Ne disposant toutefois d'aucun argument favorable à la formule quinone-diazide, nous concluerons de ce qui précède, pour le diazo anthracénique, à la constitution diazo-oxyde.

Le diazo copule assez facilement avec la résorcine, en milieu fortement alcalin seulement, pour donner un mélange de deux colorants vraisemblablement de formule I et II.



la résorcine étant capable de fixer une ou deux molécules du diazo. En effet, lorsqu'on réalise la copulation avec deux molécules de diazo pour une de résorcine, on obtient une solution qui, par dilution appropriée, est rouge violacé. Au contraire, en opérant avec un excès de résorcine, la solution diluée est bleue. Toutefois, il ne nous a pas encore été possible d'isoler ces deux colorants à l'état de pureté.

Nous adoptons pour le colorant bisazoïque la formule symétrique II de préférence à la formule asymétrique III en raisonnant par analogie



avec les formules admises par Kostanecki (1) pour les deux bisphénylazo-résorcines IV et V, la première symétrique (IV) obtenue par copulation en présence de soude caustique, ce qui est le cas de notre diazo, la deuxième asymétrique (V), par copulation en présence d'acétate ou de carbonate de sodium.

La copulation avec l' α -naphtol est plus difficile. Elle exige encore une plus forte alcalinité et une température de 60°-70°. Nous n'avons réussi à obtenir, dans ces conditions, que des rendements médiocres. Le produit de copulation de coloration vert foncé, paraît d'ailleurs très impur.

Nous n'avons pu, jusqu'à présent, unir le diazo au β -naphtol.

La solution aqueuse du diazo se décompose sous l'influence de la lumière, tout comme celle du diazo de l'acide de Böeniger. Pour faire une comparaison quantitative de

(1) Kostanecki, *B.*, 21, p. 3114.

la rapidité de décomposition à la lumière de ces deux diazos, nous avons préalablement envisagé une méthode colorimétrique. Nous prélevions périodiquement des prises d'essai d'égal volume sur les solutions diazoïques titrées, exposées à la lumière. Nous les copulions avec la résorcine, et nous comparions colorimétriquement les solutions du colorant formé avec la solution étalon obtenue en copulant la solution initiale du diazo avec la résorcine dans les mêmes conditions. Malheureusement les produits de copulation avec la résorcine ne sont pas uniformes suivant les concentrations, et les virages de teintes observés nuisent à la précision des mesures. Nous avons préféré dans ces conditions utiliser une autre méthode, qui consiste à mesurer les volumes d'azote dégagés en exposant à la lumière, pendant des temps égaux, les solutions équimoléculaires des deux diazos.

Les détails expérimentaux relatifs à cette étude sont décrits dans la 2^e partie de cet exposé. Il résulte de cette comparaison, et de l'étude de la copulation, que le diazo de l'acide amino-anthrol-sulfonique est relativement plus stable que le diazo de l'acide de Boeniger. Cette plus grande stabilité est encore mise en évidence par la réaction de Sandmeyer. Cette réaction nous a paru intéressante à essayer, car il n'est fait, à notre connaissance, dans la littérature, aucune allusion à l'action d'un halogénure cuivreux sur les diazooxydes dans le but d'obtenir le remplacement du groupe diazoïque par l'halogène.

Dans le cas de l'acide de Boeniger, nous avons obtenu le dérivé chloré, l'acide 1 chlore-2 naphthol-4 sulfonique, avec d'excellents rendements en traitant le diazo par une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux à l'ébullition. Cette réaction qui, dans le cas d'un sel de diazonium normal, est très rapide, exige ici relativement plus de temps pour être complète. L'acide 1 chlore-2 anthrol-4 sulfonique nécessite, pour son obtention dans les mêmes conditions,

un chauffage encore bien plus prolongé, et les rendements sont nettement moins bons.

Le mécanisme de cette réaction s'explique d'une façon satisfaisante par l'ouverture du cycle diazoxyde et la formation intermédiaire du chlorure de diazonium (1)



Celui-ci réagit alors sur le chlorure cuivreux, comme un diazo ordinaire en donnant un composé d'addition instable (1) par exemple : $\text{Ar} - \text{N}^2 - \text{Cl}$, Cu^2Cl^2 qui se dédouble en $\text{Ar} - \text{Cl}$ sous l'action de la chaleur.

Des essais analogues avec le cyanure cuivreux ne nous ont pas permis d'isoler les dérivés cyanés, qui auraient présenté un intérêt spécial pour la préparation des dérivés carboxylés correspondants. La variante de cette réaction, qui emploie du cuivre élémentaire et du cyanure de potassium n'a pas été plus favorable.

(1) *B.*, 19, 810-23, 1628-33, 2544 ; *A.*, 272, 141.

CHAPITRE II

Oxydation

de l'acide 1-2-4 amino - anthrol - sulfonique en acide β -anthraquinone - 4 sulfonique.

De même que dans l'acide de Boeniger, les groupes amine et hydroxyle de l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique sont très sensibles aux agents oxydants tels que l'acide nitreux, l'acide nitrique, l'acide chromique, etc., qui conduisent à l'acide β -anthraquinone-4 sulfonique.

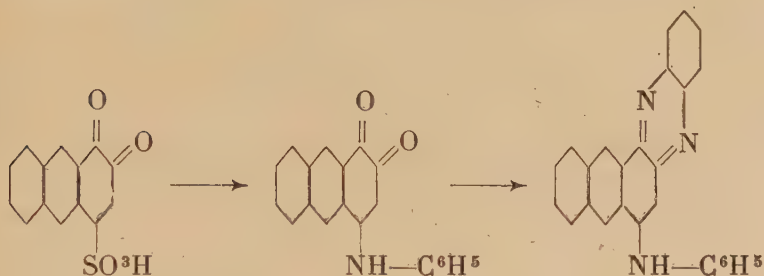
Ce corps est intéressant par les possibilités de réactions qu'il donne avec les bases aromatiques primaires.

Celles-ci se condensent rapidement, en solution aqueuse, à l'état libre ou sous forme de leurs sels, ou en solution acétique, avec départ du groupement sulfonique très mobile. Les produits de condensation obtenus sont des substances fortement colorées et, lorsque les amines sont simples, cristallisables de l'acide acétique.

L'acide β -anthraquinone-4 sulfonique est à mettre en parallèle par cette propriété avec son correspondant naphthalénique, l'acide β -naphtoquinone-4 sulfonique. Rappelons que celui-ci trouve, dans cet ordre d'idées, un emploi industriel dans la fabrication des verts d'alizarine B et G et du bleu indochromogène S (1).

(1) Schultz, *Colorants*, nos 1033, 1034, 1047.

Les ortho-diamines, telles l'o-phénylène-diamine donnent des réactions plus compliquées, en raison des deux possibilités de réaction qui se produisent simultanément : substitution du groupement sulfonique et condensation sur le groupement quinonique. Pour illustrer cette dernière possibilité de condensation, nous avons fait réagir en milieu acétique, l'o-phénylène-diamine sur la 4 anilino 1-2 anthraquinone, préalablement obtenue par action de l'aniline sur l'acide 1-2 anthraquinone-4 sulfonique. On obtient facilement un produit rouge insoluble dans l'eau, fondant à 258°-260°, qui est la 4 anilino 1-2 anthraphénazine.



Nous n'avons malheureusement pas réussi à oxyder ce composé en dérivé β -anthraquinonique que nous aurions voulu mettre en rapport avec la substance même de colorants industriels similaires.

Une particularité assez singulière de l'acide 1-2 anthraquinone-4 sulfonique, qu'il partage d'ailleurs avec son correspondant dans la série naphthalénique : l'acide 1-2 naphthoquinone-4 sulfonique, c'est de ne posséder apparemment, comme nous l'effleurions déjà plus haut, qu'un pouvoir oxydant en tous cas seulement relatif. On s'attendrait, au contraire, à ce que ces deux corps possèdent cette propriété générale des quinones, or l'iodure de potassium amidonné, en milieu neutre ou acétique, ne donne aucune coloration bleue même à chaud, et l'indigosol 0 neutre sensible aux oxydants, ne libère pas trace d'indigo.

CHAPITRE III

Oxydation de l'acide 1-2-4 amino - anthrol - sulfonique en acide 1-2-4 amino - oxyanthraquinone - sulfonique.

Nous avons vu précédemment que la position 1-2 des groupements amine et hydroxyle confère à l'acide 1-2-4 amino anthrol sulfonique une grande sensibilité vis-à-vis des agents oxydants, qui le transforment en acide β - ou 1-2-anthraquinone-4 sulfonique.

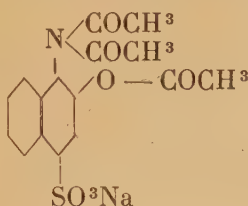
Dans le but d'orienter l'oxydation sur les carbones 9 et 10, afin de réaliser un dérivé γ -anthraquinonique, nous avons pensé à bloquer ces deux fonctions amine et hydroxyle par acétylation.

Nous rappelons à cet égard, que dans la série naphthalénique, l'acide correspondant, soit l'acide de Boeniger, avait déjà été monoacétylé. Dans les conditions décrites, l'acétylation affectait l'hydroxyle (1); désirant réaliser une acétylation portant sur les deux fonctions vulnérables, nous avons pu obtenir le dérivé triacétylé et appliquer le même principe d'acétylation au dérivé anthracénique. Nous avons obtenu simultanément, pour ce dernier, un dérivé diacétylé et un dérivé triacétylé, dont les détails de préparation et de séparation seront développés plus loin.

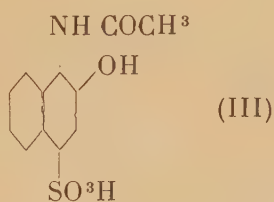
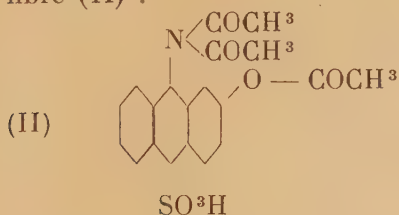
(1) *C.*, 1907, I, 1714. *D. R. P.*, 181, 714.

Préparation du dérivé triacétylé de l'acide de Boeniger.

L'acide de Boeniger se triacétyle facilement par action d'un excès d'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium anhydre. Par un chauffage au reflux, d'environ dix minutes, on obtient une dissolution complète. La solution se prend, par refroidissement, en une masse cristalline qu'on filtre, essore, puis redissout dans très peu d'eau. La solution aqueuse obtenue, exactement neutralisée avec de la soude caustique diluée, abandonne peu à peu des aiguilles blanches du sel de sodium du dérivé triacétylé.



Cette même solution, traitée au contraire par son volume d'acide chlorhydrique à froid, laisse déposer au bout d'une heure environ, le dérivé triacétylé sous forme de l'acide libre (II) :



Dérivé monoacétylé sur l'azote.

La saponification du dérivé triacétylé de l'acide de Boeniger par la soude caustique diluée en léger excès, conduit à

un dérivé monoacétylé qui semble; lui, beaucoup plus réfractaire à une saponification complète. D'autre part ce dérivé ne se diazotant pas, nous devons conclure que le groupement acétyle est fixé sur l'azote (III). Il est donc différent de celui déjà décrit dans la littérature (1).

Nous avons essayé de contrôler la réaction de saponification par un dosage en retour, en effectuant la saponification, par un excès connu d'une solution décimale de soude caustique, d'une quantité pesée exactement du dérivé triacétylé, mais le virage de la phénol-phtaléine en fin de réaction est très peu net.

Di et triacétylation de l'acide 1-2-4 amino - anthrol - sulfonique.

Une technique identique à celle que nous avons suivie, dans l'acétylation de l'acide de Boeniger, nous a permis de réaliser également une acétylation de l'acide 1-2-4 amino-anthrol-sulfonique. Dans ce cas, l'opération ne nécessite même qu'un chauffage de 2 à 3 minutes, au bain-marie à 50°, pour obtenir une dissolution complète.

Toutefois, comme le prouvent les dosages d'azote et de soufre, nous sommes, cette fois, en présence d'un mélange des dérivés di et triacétylés. Nous avons pu séparer ces deux dérivés grâce à la différence de solubilité de leurs sels de baryum. Le sel du dérivé diacétylé cristallise en premier lieu.

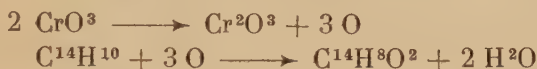
Oxydation des dérivés acétylés de l'acide 1-2-4 amino - anthrol - sulfonique.

Nous avons utilisé tout d'abord le permanganate de potassium en présence de bicarbonate de sodium, les dérivés

(1) *C.*, 1907, I, 1714. *D. R. P.*, 181, 714,

du manganèse s'éliminant facilement à l'état de bioxyde, après l'oxydation. Cependant les essais effectués ne permirent pas de séparer des produits de transformation nettement définis.

Nous avons préféré, en conséquence, faire réagir l'acide chromique sous forme de bichromate alcalin, en milieu sulfurique, d'après le schéma de réaction suivant :



Toutefois, il faut veiller à ce que le milieu acide ne provoque pas une désacétylation prématurée des groupements bloqués. En effet, si l'on fait réagir, vers 50° à 60°, un mélange sulfochromique en fort excès, sur le dérivé acétylé, on obtient en refroidissant au bout d'une minute, une magnifique cristallisation d'acide 1-2 anthraquinone-4 sulfonique.

En conséquence, nous avons utilisé la quantité théorique de bichromate et un faible excès d'acide sulfurique dilué, introduits à froid dans la solution de mélange des dérivés di et triacétylés.

La solution qui vire immédiatement au rouge sang, est portée 3 à 4 heures à 50°-60°. Après refroidissement, la liqueur de réaction est plus fortement acidifiée, par addition d'acide sulfurique. Elle ne contient plus d'anions chromiques, ainsi que le prouve la réaction négative de l'eau oxygénée. La solution abandonne peu à peu un produit rouge amorphe, dont la précipitation se poursuit lentement et n'est terminée qu'au bout d'un mois environ. Les eaux-mères sont alors devenues presque incolores.

Le produit rouge filtré, sommairement lavé à l'eau pour enlever l'excès d'acide, puis séché; est, en l'absence d'acide, relativement soluble dans l'eau même à froid, en donnant une solution rouge qui, par addition d'alcali ou d'ammoniaque vire, sans précipiter, au rouge violacé. La solution reprecipite, par contre, par acidification. Le produit rouge,

quoique exempt d'anion chromique, et de cation chromé, fournit à l'incinération des cendres de sesquioxyde de chrome. L'ammoniaque ne précipitant pas l'hydroxyde, nous devons admettre que ce chrome est à l'état complexe. Il convient de préciser que la solution ammoniacale peut se conserver pendant des mois, sans précipitation. L'addition supplémentaire d'acide sulfurique a certainement désacétylé le produit de réaction, si cette désacétylation ne s'était déjà produite en cours de réaction. En fait, le produit dissous dans l'eau, chauffé en présence d'acide sulfurique en excès, ne permet de déceler aucune trace d'acide acétique dans le distillat.

Enfin, la solution aqueuse de ce composé, traitée par l'hydrosulfite de sodium, vire du rouge au jaune pâle, et prend, par addition de soude caustique, une coloration rouge sang intense, que nous attribuons à la présence du groupement γ -anthrahydroquinonique. Ce composé, qui constitue pour ainsi dire une laque de chrome soluble, formée en nature, teint la laine en un rouge grenat. Il s'apparenterait, par sa constitution, aux colorants appelés Erganones (1) et, par son mode de teinture également, aux colorants appelés Néolan et Inochrome (2).

Rappelons, en effet, que c'est René Bohn (3) qui prépara pour la première fois, ce genre de complexes de chrome solubles, en chauffant en solution aqueuse de nombreux acides mono ou poly oxy-anthraquinone-mono ou polysulfoniques (4), ou leurs dérivés nitrés, aminés, etc..., en présence de sels de chrome, tels que fluorure, chlorure ou alun de chrome. Il obtenait ainsi différents nouveaux composés:

(1) *D. R. P.*, 280, 505. *Frdl.*, t. XI, p. 1199.

(2) Colorants Néolan, Société pour l'Industrie Chimique à Bâle. Inochrome, Etablissements Kuhlmann.

(3) René Bohn, *B.*, 56, *A.*, 29, 1923.

(4) *D. R. P.*, 258, 293 ; *A. P.*, 1.066, 987 ; *D. R. P.*, 280.505, 282.647 ; *A. P.*, 1.090.123.

intensément colorés, et généralement très solubles dans l'eau. Cette grande solubilité empêche leur séparation par addition d'un sel minéral. Ils peuvent, toutefois, être isolés de leur solution, par évaporation sous vide, ou par addition à cette solution de certains agents organiques tels que l'alcool éthylique.

Néanmoins, la constitution exacte de ces nouveaux composés n'a jamais pu être établie, une molécule d'acide oxy-anthraquinone sulfonique pouvant se combiner à des quantités variables de chrome.

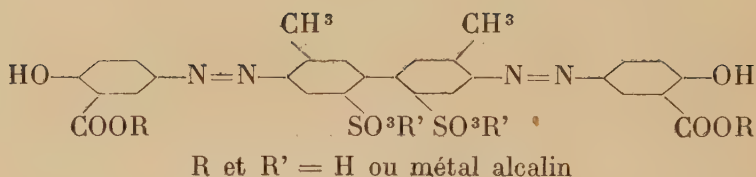
La seule condition nécessaire à la formation de ces sels de chrome est la présence d'au moins un hydroxyle et un groupe sulfonique dans la molécule anthraquinonique.

Ces produits présentent un intérêt considérable par leur utilisation en impression. Appliqués sur fibre végétale puis vaporisés ou traités par des agents alcalins (ammoniacque, carbonate de soude, vapeurs ammoniacales), ils s'y fixent en donnant des teintures d'une gamme étendue, et très solides au lavage et à la lumière.

Ils sont également employés pour la fabrication d'encre et de pigments colorés. Pour ce dernier usage, ils peuvent, en effet, être fixés à partir de la solution aqueuse de préparation, sur un substratum tel que : sulfate de baryum, oxyde de zinc, céruse, talc, terre à foulon, lithopone, jaune de chrome, minium, etc... à chaud ou à température ordinaire, en présence ou non, d'agent alcalin, selon le cas.

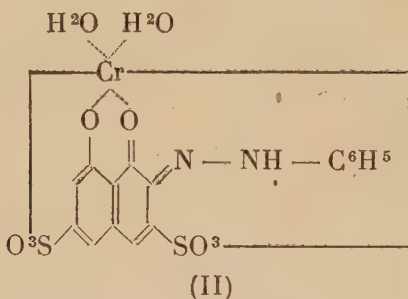
Cette possibilité de préparer des laques de chrome utilisables en nature, ne se borne pas aux dérivés anthraquinoniques. Certains colorants azoïques (1), dérivés d'o-aminophénols, d'o-aminonaphtols copulés sur les acides benzidine-disulfoniques, ou tolidine-disulfoniques, et surtout leurs dérivés salicyliques (1), sont susceptibles des mêmes applications.

(1) *D. R. P.*, 282, 987 ; *A. P.*, 1.264.604.



Enfin, dans le même ordre d'idées, Rosenhauer (1), plus récemment, réussit à isoler à l'état cristallisé, des sels de chrome complexes, dérivés de colorants naphtol-sulfoniques, possédant au moins deux hydroxyles dans la molécule, de préférence en péri, soit par exemple : le chromotrope 2R, l'azofuchsine, etc...

L'auteur accorde à la laque du chromotrope 2R, la constitution d'une o-quinone phénylhydrazone (II), pour expliquer certaines propriétés comme l'insolubilité du produit.



D'après ces considérations, il semble que dans la série anthraquinonique, les laques soient plus difficiles à purifier. De fait, dans le cas qui nous occupe, nous n'avons pas pu tirer, des nombreuses analyses pratiquées, d'interprétation de constitution, satisfaisante.

La purification du produit rouge initial, par dissolution dans l'ammoniaque diluée, suivie de précipitation par l'acide chlorhydrique ne conduit pas, si l'on en juge d'après les dosages d'azote, à un composé pur et uniforme. Nous

(1) E. Rosenhaun, B. 62, 2717.

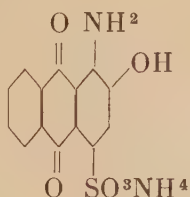
avons alors pratiqué, à la suite de nombreux essais infructueux, une purification au moyen d'un phénol anhydre, qui permet de séparer, par chauffage au bain-marie, un produit rouge insoluble d'une autre fraction qui passe en solution.

La solution phénolique rouge foncé, traitée par son volume d'éther abandonne un précipité floconneux brun, qu'on filtre, lave à l'éther et sèche sous vide à 100°. Ce produit brun est peu soluble dans l'eau ; il est, par contre, soluble dans les alcalis dilués, en donnant une liqueur brun rouge. Il contient du chrome et du soufre dans une proportion correspondant sensiblement à un atome de chacun de ces deux éléments, par deux molécules anthraquinoniques.

Le produit rouge insoluble dans le phénol, se dissout facilement dans l'eau et donne une solution rouge orangé ; il se dissout plus facilement encore dans les alcalis dilués et forme une solution rouge violacé. Ces solutions, acidifiées avec de l'acide chlorhydrique précipitent de fines aiguilles brun clair, ne contenant plus de chrome.

Les dosages d'azote et de soufre pratiqués sur ce produit purifié par dissolution dans l'ammoniaque diluée, puis recristallisation à la suite d'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, confirment que nous sommes en présence de l'acide 1 amino-2 oxy-anthraquinone-4 sulfonique, à notre connaissance pas décrit jusqu'à présent.

Nous avons également préparé et identifié par analyse son sel d'ammonium :



Le sel précipite sous forme d'un feutrage de très fines aiguilles rouge violacé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I

Préparation du dérivé bisulfité du nitrosoanthrol.

30 gr. de sel de sodium du nitrosoanthrol, tel qu'il est obtenu dans la préparation due à Lagodzinski (1), sont mis en suspension dans 200 cmc. d'une solution de bisulfite de sodium à 38 %, ce qui représente un fort excès. La masse agitée convenablement est chauffée une heure à 45-50°, puis refroidie. Elle présente l'aspect d'une pâte brun-rougeâtre, et tient en suspension la combinaison bisulfitique. On filtre cette pâte. Le filtrat ne contient qu'un gr. environ de composé bisulfité, proportion déduite de la quantité de nitrosoanthrol obtenu, de ce filtrat, par précipitation au moyen de la soude diluée.

Le produit sur filtre est lavé sommairement avec un peu d'eau froide, pour éliminer l'excès de bisulfite, puis épuisé à l'eau bouillante, jusqu'à ce que la solution résultante ne donne plus qu'un léger louche verdâtre, par addition de soude caustique.

La solution brun-rouge obtenue, environ 2.000 cmc., concentrée de préférence sous vide, abandonne, par refroidissement, la combinaison bisulfitique très bien cristallisée,

(1) *A.*, 342, 67.

qu'on peut ensuite facilement purifier par recristallisation de l'eau chaude.

Le rendement est de 55 à 60 %.

L'épuisement à l'eau bouillante de la masse de préparation, laisse un résidu assez abondant, brun foncé, provenant des impuretés de nitrosoanthrol brut employé, et non d'une décomposition partielle du nitrosoanthrol, au contact du bisulfite, pendant la préparation. Lorsqu'on fait agir, en effet, le bisulfite sur le sel de sodium pur de nitrosoanthrol, on obtient un rendement presque quantitatif en produit bisulfitique.

ANALYSE :

Azote	19,00 mgr. de substance séchée à 105°	
	0 cme. 60 N ² à 24° sous 748 mm.	
trouvé :	4,11 %	calculé pour C ¹⁴ H ¹⁰ NO ⁵ S Na : 4,27 %.
Soufre ...	0,1206 gr. de substance — 0,0867 gr. de SO ⁴ Ba	
trouvé :	9,97 %	calculé : 9,79 %.
Sodium ..	0,1352 gr. de substance — 0,0290 gr. SO ⁴ Na ²	
trouvé :	6,95 %	calculé : 7,03 %.

PROPRIÉTÉS. — Ce composé se présente à l'état pur, sous forme d'une poudre cristalline blanche légèrement jaunâtre, insoluble dans l'éther, assez fortement soluble dans l'eau, l'alcool éthylique et l'alcool méthylique, en donnant des solutions allant du jaune orangé au brun suivant la concentration. La solution aqueuse est stable, et supporte sans dommage une ébullition de quelques minutes.

Ce composé cristallise habituellement sous forme de tables à base carrée ou, si on les laisse se développer, de parallélépipèdes à troncatures obliques.

Il existe une forme instable, qui se présente sous l'aspect d'un feutrage de très longues et très fines aiguilles, se transformant spontanément, par évaporation du solvant, dans la forme précédente, plus soluble.

On peut suivre ce phénomène au microscope. En laissant évaporer une goutte d'alcool tenant en suspension ce feutrage, on voit les aiguilles se dissoudre brusquement, et les cristaux de la forme ordinaire apparaître peu à peu.

Le même phénomène se produit en solution aqueuse. En refroidissant dans la glace une solution saturée de la combinaison bisulfitique, il se produit une prise en masse sous la forme de ce feutrage. Si on essaie de filtrer, cet amas cristallin se transforme peu à peu dans la forme stable, et une partie repasse en solution.

Action des alcalis.

La soude caustique ou le carbonate de sodium scindent instantanément le produit bisulfité en régénérant le sel de sodium du nitrosoanthrol, qui se dépose en très fines aiguilles jaune vert. Cette précipitation du nitrosoanthrol, à partir de son dérivé bisulfité, constitue une excellente méthode de purification du nitrosoanthrol.

Action des acides.

L'acide sulfurique concentré, versé sur le produit bisulfité, libère d'abord l'acide libre sous l'aspect d'un précipité jaune orangé, qui se redissout peu à peu, en donnant une solution verte, virant enfin au bleu indigo, au fur et à mesure de la régénération du nitrosoanthrol, par départ de gaz sulfureux.

Une solution concentrée de la combinaison bisulfitique, additionnée d'acide chlorhydrique concentré, précipite de fines aiguilles jaune orangé qui constituent l'acide libre, ainsi que le prouvent l'absence de résidus à la calcination, et les dosages d'azote et de soufre, effectués sur le produit filtré, lavé avec un peu d'eau chlorhydrique, séché sous vide en présence de soude caustique, puis à 105°.

Ce composé est très soluble dans l'eau.

ANALYSE :

Azote 19,93 mgr. de substance
0 cmc. 77 d'azote recueilli à 17° sous 741 mm.
trouvé : 4,42 % calculé sur $C^{14} H^{11} NO^5 S$: 4,59 %.
Soufre ... 0,1308 gr. de substance donnant 0,0976 de SO^4Ba
trouvé : 10,25 % calculé : 10,49 %.

La même solution aqueuse plus diluée, traitée par le bisulfite en excès, ou mieux, saturée de gaz sulfureux, puis additionnée d'acide chlorhydrique dilué, abandonne à la longue à 35/40° des aiguilles jaune vert d'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique (1).

Action des sels métalliques.

Le produit bisulfité donne, en solution aqueuse, des laques insolubles avec de nombreux sels métalliques :

Les sels ferreux donnent une laque verte, se formant instantanément vers 40°, plus lentement à froid.

Les sels ferriques donnent, dans les mêmes conditions, une laque brune.

Les sels de cobalt, une laque rouge grenat, plus lente à se former.

Les sels de nickel, une laque bistre.

Les sels d'aluminium, une laque jaune verdâtre, se formant assez lentement, à une température voisine de l'ébullition.

Les sels de chrome, une laque brune se formant facilement à chaud.

(1) Voir plus loin, p. 35.

II

Préparation de l'acide 1 amino - 2 anthrol - 4 sulfonique.

10 gr. de la combinaison bisulfitique de nitrosoanthrol sont dissous dans 200 cmc. d'eau et la solution est saturée, à la température ordinaire, par un courant de gaz sulfureux.

On ajoute alors 80 cmc. d'acide chlorhydrique 1/1 et on porte la température à 30/35°, en maintenant la saturation en gaz sulfureux. Après une demi-heure environ, l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique commence à se déposer sous l'aspect de belles aiguilles prismatiques jaune verdâtre. Au bout de 4 heures, il s'est formé environ 2 gr. de ce composé.

En maintenant la température vers 30/35° pendant 8 jours sous atmosphère de gaz sulfureux, on recueille encore 4 gr. de ce produit, moins pur il est vrai. Le tout représente un rendement d'environ 68 %.

Le rendement global de la préparation de l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique à partir du nitrosoanthrol est donc à peu près 40 %, c'est-à-dire presque le triple de celui qu'obtient Fieser en n'isolant pas le composé bisulfité intermédiaire (1).

(1) Fieser, *Ann. Soc.*, 50, 465.

La solution filtrée, brune, abandonne encore à la longue une petite quantité de produit brunâtre très impur.

Il n'est pas possible d'augmenter la vitesse de réaction ni le rendement, en élevant la température ou en accroissant la concentration en acide chlorhydrique, car dans ces deux cas la solution brunit rapidement et abandonne un produit noirâtre inutilisable.

Le produit filtré est lavé à l'eau puis à l'alcool qui dissout une grande partie des impuretés formées pendant la réaction.

PROPRIÉTÉS. — L'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique est obtenu dans la préparation précédente sous forme d'aiguilles jaune vert clair prismatiques, brunissant peu à peu à l'air.

Il est très peu soluble dans l'eau et les solvants organiques. L'eau et l'alcool donnent des solutions jaune clair.

Il est très soluble dans la solution commerciale de bisulfite (38 %) à l'ébullition, et recristallise par refroidissement en très fines aiguilles jaunes.

Il est soluble dans les alcalis caustiques ou carbonatés en donnant une solution brune, qui s'altère très rapidement à l'air et qui, traitée par un acide, ne précipite plus qu'un produit brun amorphe et impur.

Il est également soluble dans l'acétate de magnésium et l'acétate de zinc, à chaud. La solution dépose, par refroidissement, des cristaux jaune vert des sels correspondants.

Il se diazote très aisément par la méthode de Sandmayer en donnant le diazo-oxyde interne rouge vif.

L'oxydation par l'acide nitrique dilué, ou par l'acide chromique à froid, conduit à l'acide 1-2 anthraquinone-4 sulfonique.

L'anhydrique acétique donne en présence d'acétate de sodium anhydre, un mélange des dérivés di et tri acétylés sur l'oxygène et l'azote.

Purification
de l'acide 1 amino - 2 anthrol - 4 sulfonique.

Une première méthode consiste à dissoudre l'acide dans une solution de bisulfite à 20 % à chaud. On filtre pour séparer les impuretés, puis on refroidit la solution qui dépose l'acide sous forme de très fines aiguilles jaunes. Ces aiguilles, filtrées, sont lavées abondamment à l'eau chaude, puis à l'alcool, puis séchées sous vide à 110°. Toutefois par ce procédé nous avons toujours obtenu des dosages d'azote trop faibles.

ANALYSE :

Azote 19,69 mgr. de substance séchée à 110°
 0 cmc. 79 N² à 24° sous 735 mm.
 calculé pour C¹⁴ H¹¹ O⁴ SN : 4,84 % trouvé : 4,46 %.

Soufre ... 0,1174 gr. de substance
 0,0934 gr. de SO⁴ Ba
 calculé : 11,07 % trouvé : 10,98 %.

Pour ne laisser aucun doute sur la constitution de cet acide, nous avons préparé entre autres les sels de zinc et de magnésium, apparemment plus faciles à purifier, et moins oxydables que l'acide libre et son sel de sodium.

Préparation des sels de magnésium et de zinc.

1 gr. d'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique est mis en suspension dans 100 cmc. d'eau. On ajoute une solution de 1 gr. d'acétate de magnésium dans 10 cmc. d'eau, solution filtrée et rendue très légèrement acide, par addition de quelques gouttes d'acide acétique dilué.

On chauffe la solution jusqu'à obtenir une dissolution complète. La solution brun jaune est filtrée puis refroidie. Elle abandonne, par refroidissement, de beaux cristaux jaune vert.

On lave ces cristaux sur filtre à l'eau chaude, puis à l'alcool chaud, jusqu'à ce que l'alcool ne se colore plus qu'en une teinte légèrement jaunée.

On peut également obtenir le sel plus finement cristallisé, en le précipitant de la solution, par quelques gouttes d'acide acétique.

ANALYSE :

Azote 19,61 mgr. de substance
0,82 cc. N² à 21° sous 741 mm.
calculé pour C¹⁴ H¹⁰ O⁴ S N Mg^{1/2} : 4,66 %
trouvé : 4,73 %.

Magnésium 0,2516 gr. de substance
0,0167 gr. Mgo
calculé : 4,00 % trouvé : 3,98 %.

Une technique semblable peut être suivie pour le sel de zinc.

ANALYSE :

Azote 18,69 mgr. de substance
0,73 cmc. N² à 20° sous 743 mm.
calculé pour C¹⁴ H¹⁰ O⁴ S N Zn^{1/2} : 4,35 %
trouvé : 4,44 %.

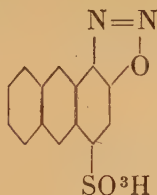
Zinc 0,2408 gr. de substance
0,0303 gr. de ZnO
calculé : 10,19 % trouvé : 10,11 %.

III

Diazotation de l'acide 1 amino - 2 anthrol - 4 sulfonique.

Pour réaliser cette diazotation, nous avons appliqué la technique imaginée par Sandmeyer (1) pour l'acide de Boeniger.

1^o Préparation de l'acide sulfonique libre.



6 gr. d'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique sont mis en suspension dans 20 cmc. d'eau, où l'on a préalablement dissous quelques centigrammes de sulfate de cuivre. La suspension, refroidie dans l'eau glacée, est additionnée d'une solution de 1,5 gr. de nitrite dans 10 cmc. d'eau, représentant la quantité théorique.

La solution brunit et devient rapidement, complètement limpide. Au bout de 10 minutes environ, des aiguilles rouge brique foncé prismatiques du diazo-oxyde commen-

(1) Sandmeyer, *D. R. P.*, 17.024 (1904) ; *Fréd.*, VIII, 640.

cent à se déposer. La cristallisation est à peu près complète, au bout d'une heure.

On recueille ainsi 5 gr. de substance, ce qui représente un rendement de 80 %.

Le produit filtré se purifie aisément par recristallisation de l'eau chaude. On peut hâter et rendre plus complète la recristallisation du produit, en ajoutant à la solution aqueuse refroidie, quelques gouttes d'acide chlorhydrique. La diazo précipite alors, instantanément, sous forme de fines aiguilles rouge brique plus clair.

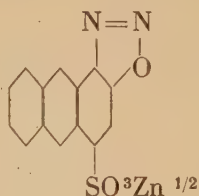
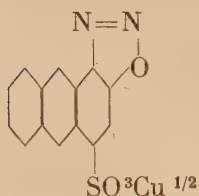
ANALYSE :

Azote 16,58 mgr. de substance séchée à 105°
1,35 cmc. N² à 21° sous 746 mm.

calculé pour C¹⁴H⁸O⁴N²S : 9,33 % trouvé : 9,27 %.

Soufre ... 0,1146 gr. de substance — 0,0894 gr. de SO⁴Ba
calculé : 10,66 % trouvé : 10,71 %.

2° Préparation des sels de cuivre et de zinc.

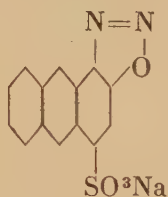


Les sels de cuivre et de zinc peuvent se préparer par simple addition, à la solution concentrée et chaude de l'acide libre du diazo, d'une solution concentrée et en léger excès d'une solution de sulfate de cuivre ou de sulfate de zinc. Il se dépose, par refroidissement, de très belles aiguilles prismatiques rouge foncé, dans le cas du sel de cuivre, et orangées, dans le cas du sel de zinc.

On peut aussi obtenir ces deux sels, directement, par diazotation de l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique, en présence de la quantité théorique de sulfate de cuivre ou de sulfate de zinc. Pour cela, dans 60 cmc. d'eau on dissout

3 gr. de sulfate de cuivre ou 3,5 gr. de sulfate de zinc et l'on met en suspension 6 gr. d'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique. En refroidissant au-dessous de 10° on verse, en agitant, une solution de 1,5 gr. de nitrite dans 10 cmc. d'eau. Au bout de 10 minutes, dans le cas du sel de cuivre, et d'un peu plus longtemps dans le cas du sel de zinc, la masse devient limpide, puis, peu à peu, les sels cristallisés se déposent.

3° Préparation du sel de sodium.



Si on ajoute un excès de soude caustique dilué à une solution concentrée du diazo, celle-ci vire au jaune et un volumineux précipité de petites aiguilles jaune d'or du sel de sodium se dépose. Ce sel est beaucoup plus soluble que les précédents.

Pour le purifier, on le dissout dans très peu d'eau chaude, filtre la solution, et recristallise le sel par refroidissement et addition de quelques gouttes d'eau salée concentrée.

ANALYSE :

Azote 17,04 mgr. de substance séchée à 105°
 1,25 cmc. N² à 20° sous 753 mm.
 calculé pour C¹⁴H⁷O⁴N²SNa : 8,69 %
 trouvé : 8,47 %
 Sodium .. 0,1786 gr. de substance — 0,0388 gr. de SO⁴Na²
 calculé : 7,14 % trouvé : 7,03 %.

Propriétés du Diazo.

L'acide libre est assez soluble dans l'eau chaude, et cristallise par refroidissement, en donnant des aiguilles rouge brique. Quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué le précipitent instantanément et plus complètement, sous forme de fines aiguilles rouge brique clair, de constitution identique aux précédentes. Le chlorhydrate de diazonium n'a jamais pu être isolé, même par précipitation avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Le diazo est un peu soluble dans l'alcool d'où il reprécipite en jaune par l'éther.

La solution aqueuse supporte, sans décomposition notable, une courte ébullition à l'abri de la lumière. Par contre, exposée au soleil ou à la lumière vive, la solution se décompose rapidement à chaud, plus lentement à froid avec départ d'azote. Ce départ de l'azote diazoïque s'effectue quantitativement en présence d'alcool et de sulfate de cuivre. Par concentration de la solution résultante, on obtient des aiguilles brunes constituées, vraisemblablement par le sel de cuivre de l'acide 2 anthrol-4 sulfonique impur.

Les agents réducteurs, tels que le chlorure stanneux en présence d'acide chlorhydrique, réduisent le diazo en acide 1 amino-2 anthrol-4-sulfonique, sans que nous n'ayions jamais pu isoler le composé intermédiaire hydrazinique.

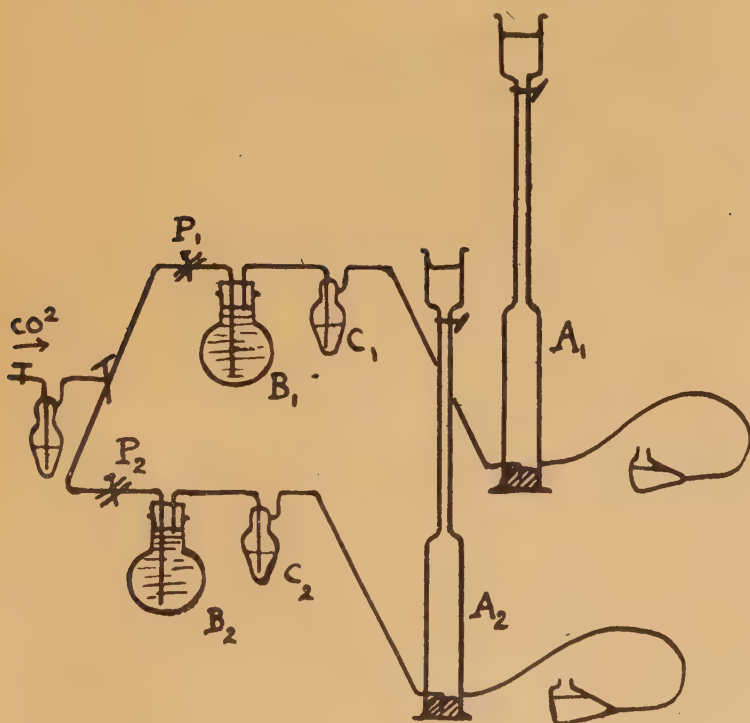
Le diazo copule rapidement avec la résorcine en milieu très alcalin (six à huit molécules de soude caustique pour une de diazo) en donnant un mélange de deux colorants, la résorcine étant capable de fixer une ou deux molécules de diazo. Ces colorants, qui teignent la laine en violet noir en bain acide, donnent des noirs sur laine et coton préalablement mordancés au chrome. Dans la série naphthalénique, les colorants correspondants sont plus rougeâtres.

Enfin, le diazo copule très difficilement à chaud et en présence d'un grand excès de soude caustique avec l' α -

naphtol. En raison de la température élevée, nécessaire à la copulation, le rendement est faible et le colorant obtenu, de couleur vert foncé, est impur.

Il nous a paru, d'autre part, intéressant au point de la diazotypie, d'étudier comparativement au diazo de Boeniger, la décomposition à la lumière du diazo de l'acide aminoanthrol sulfonique.

Méthode de comparaison
par la mesure des volumes d'azote dégagés
pendant l'exposition à la lumière.



La méthode consiste à mesurer les volumes d'azote dégagés, en exposant à la lumière pendant des temps égaux, des solutions équimoléculaires des deux diazos.

L'appareil utilisé se compose de deux ballons, devant contenir les solutions. Ils ont une contenance de 60 cmc. environ chacun. L'azote, qui se dégage pendant l'exposition à la lumière, est chassé par un courant de gaz carbonique, distribué au moyen d'un tube en T, muni de deux pinces à vis (P_1 P_2), permettant de régler le débit dans chaque ballon. Le tube d'arrivée de gaz carbonique plonge jusqu'au fond du ballon, le tube de départ affleure le bouchon. Le courant gazeux barbote, au sortir de chaque ballon, dans un compte-bulles (C_1 et C_2) et est reçu dans un azotomètre (A_1 et A_2).

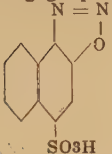
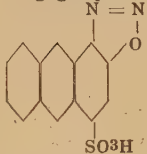
MARCHE DE L'OPÉRATION. — Nous avons opéré sur $\frac{1}{20.000}$ de mol, gr., soit 12, 5 mgr. du diazo de Boeniger et 15, 0 mgr. du diazo amino-anthrol-sulfonique, pesés à 0,1 mgr. près, et dissous dans 50 cmc. d'eau.

Les solutions versées dans les ballons B_1 et B_2 , sont préservées de la lumière par un voile opaque. L'espace libre, entre la surface du liquide et le bouchon, doit être très faible, afin de permettre un balayage rapide et complet de l'azote.

Tout l'appareil est d'abord purgé d'air par le courant de gaz carbonique, dont le débit est réglé de façon à ce qu'il soit identique dans les deux branches de l'appareil, soit, par exemple, 1 bulle par seconde, comptées aux compte-bulles C_1 et C_2 .

Quand l'appareil est purgé, sans arrêter le courant du gaz carbonique, on dévoile les deux ballons et on lit périodiquement les volumes d'azote dégagés dans les deux azotomètres.

Nos expériences ont donné les résultats suivants :

Temps (1) d'exposition en heures	Volumes d'azote dégagés par :	Volumes d'azote dégagés par :
		
1/4	0,22 cmc.	0,13 cmc.
1/2	0,46	0,26
3/4	0,64	0,37
1	0,87	0,51
1 1/4	0,98	0,59
1 1/2	1,03	0,67
1 3/4	1,05	0,75
2	1,06	0,78
2 1/4	1,06	0,82

Le graphique ci-joint permet de déduire les conclusions suivantes :

1° Le diazo de l'acide de Boeniger est plus sensible à la lumière que le diazo de l'acide amino anthrol sulfonique.

2° La décomposition s'effectue d'abord régulièrement puis devient moins rapide au fur et à mesure que la concentration du diazo diminue.

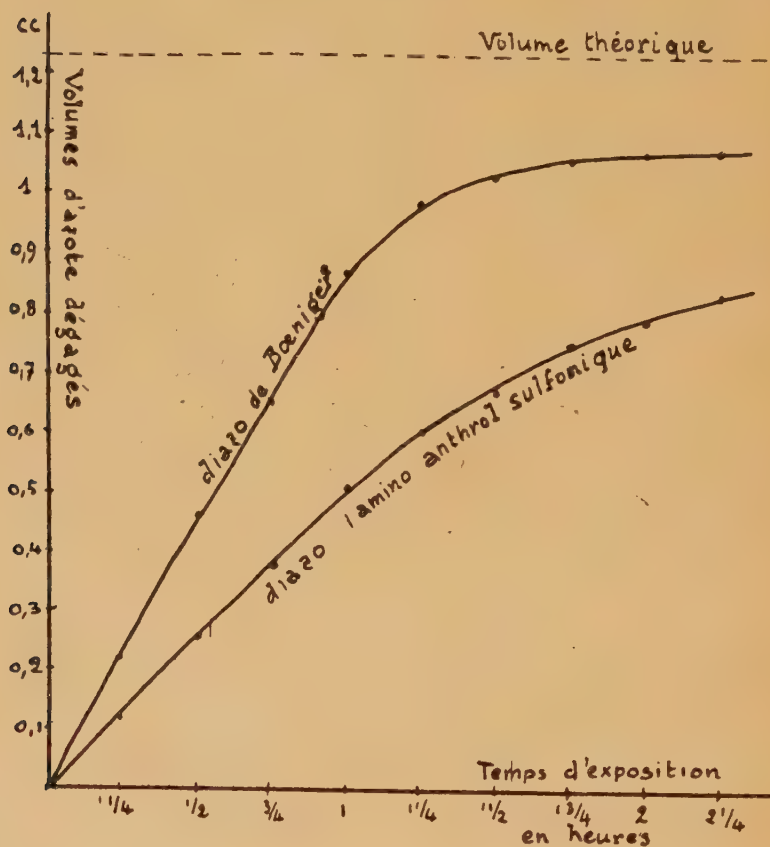
3° Enfin cette décomposition n'est pas quantitative surtout dans le cas du diazo amino anthrol sulfonique ; le volume théorique d'azote dans les conditions de température et de pression de l'expérience, soit 20° et 742 mm., serait en effet 1,23 cmc.

Cela est dû vraisemblablement à la production de réactions secondaires.

Il est à remarquer que cette méthode de décomposition

(1) L'expérience fut faite fin avril, par un ciel gris, lumineux à partir de 14 h. 15.

du diazo à la lumière, a été préconisée comme méthode d'analyse quantitative par J. Schmidt (1). Cet auteur expose directement à la lumière solaire des solutions diazoïques. Nous avons préféré opérer à la lumière diffuse



afin d'obtenir un dégagement d'azote plus lent, permettant de comparer plus facilement les vitesses de décomposition des diazos et l'acide de Boeniger et de l'acide amino anthrol sulfonique. Cette relative lenteur de réaction favo-

(1) Julius Schmidt, B. 64-767-778.

rise peut-être la formation de réactions secondaires, ce qui expliquerait que nous n'ayions pas recueilli, contrairement à J. Schmidt, une quantité d'azote correspondant à la proportion théorique.

Remarquons d'ailleurs que dans le cas du diazo anthracénique le dégagement d'azote n'était pas encore tout à fait terminé au bout de 2 h. 1/4.

RÉACTION DE SANDMEYER

Préparation

de l'acide 1 chlore 2 - naphтол - 4 sulfonique.

12 gr. d'acide de Boeniger sont diazotés en présence de sulfate de cuivre (1). Le sel de cuivre du diazo est versé dans une solution chlorhydrique bouillante de chlorure cuivreux à 10 %, fortement agitée (2).

Il se produit un fort dégagement d'azote et au bout

(1) Préparation du diazo de l'acide de Boeniger.

12 gr. d'acide de Boeniger sont mis en suspension dans 50 cmc. d'eau contenant en solution 6 gr. de sulfate de cuivre. En refroidissant à 0° et en agitant, on introduit une solution concentrée de 3,5 gr. de nitrite. On filtre au bout d'une heure, le diazo sous forme d'un abondant précipité.

(2) Préparation de la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux (chemistry of diazo compounds, Cain, p. 43), on chauffe à l'ébullition un mélange de :

SO ⁴ Cu	250
NaCl	120
Eau	500

On y ajoute :

HCl conc.	1.000
Tournure de Cu	130

On chauffe jusqu'à décoloration. On complète jusqu'à 2036 p. par addition d'acide chlorhydrique concentré. Cette solution à 10 % de chlorure cuivreux est stable sous atmosphère de gaz carbonique.

de 10 minutes environ, la solution brune est complètement limpide.

On refroidit, dilue à 2 volumes : une partie du cuivre se précipite. On filtre et précipite par l'hydrogène sulfuré le reste du cuivre. On obtient, par filtration, une solution rose qui, par concentration au bain-marie, dépose de grandes aiguilles blanc rosâtre d'acide 1 chlore-2 naphthol-4 sulfonique, très soluble dans l'eau et l'alcool, et qu'on purifie facilement par recristallisation dans l'eau bouillante.

ANALYSES :

Chlore 0,1190 gr. de substance séchée à 110°
0,0653 gr. de ClAz
calculé pour $C^{10}H^7O^2SCl$: 13,73 % trouvé : 13, 58 %.

Soufre 0,1182 gr. de substance
0,1058 gr. de SO^4Ba
calculé : 12,37 % trouvé : 12,30 %.

Le rendement atteint 90 %.

Préparation
de l'acide 1 chlore - 2 anthrol - 4 sulfonique.

3 gr. d'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique sont diazotés en présence du sulfate de cuivre comme il a été indiqué plus haut. Le sel de cuivre du diazo obtenu, est versé dans 50 cmc. d'une solution chlorhydrique bouillante de chlorure cuivreux à 10 %.

La réaction est beaucoup plus lente que dans la série naphthalénique et ce n'est qu'au bout de 1 h. 1/4 à 1 h. 1/2 que la solution devient limpide.

On refroidit rapidement, précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré sans diluer la solution, et filtre.

La solution brun jaune obtenue, est concentrée avec précaution au bain-marie. Pendant cette concentration la solution brunit du fait d'une oxydation partielle. On la

décolore, par un court chauffage avec un peu de noir animal, et abandonne à la cristallisation la solution filtrée.

PROPRIÉTÉS. — L'acide 1 chlore-2 anthrol-4 sulfonique, se présente sous l'aspect d'aiguilles vert jaune, très solubles dans l'eau et l'alcool. Les solutions diluées présentent une forte fluorescence verte.

ANALYSES :

Chlore		0,1208 gr. de substance	
		0,0552 gr. de ClAg	
		calculé pour $C^{14}H^9O^4SCl$	11,50 % trouvé : 11,31 %.
Soufre		0,1074 gr. de substance	
		0,0790 gr. de SO^4Ba	
		calculé :	10,37 % trouvé : 10,10 %.

Le rendement est, dans ce cas, d'environ 20 % seulement. Cela est dû, sans doute, à la lenteur de réaction qui exige un long chauffage, pendant lequel une partie du diazo se décompose sans entrer en réaction.

Essai de la réaction de Sandmeyer pour préparer l'acide 1 cyan - 2 naphtol - 4 sulfonique.

Nous avons tenté d'appliquer la méthode habituelle qui consiste à verser peu à peu le diazo dans une solution bouillante et fortement agitée de cyanure cuivreux. Dans le cas présent nous versions 2 gr. du diazo dans une solution ayant la composition suivante :

Eau		30 cmc.
SO^4Cu		5 gr.
CNK		6 gr.

Il ne se produit aucun dégagement gazeux appréciable, et après plusieurs heures de chauffe, la plus grande partie du diazo est décomposée, sans que nous ayions pu par la suite isoler le nitrile.

Dans un autre essai, nous avons opéré en milieu acide. Pour cela, nous versions goutte à goutte, dans la même solution bouillante de cyanure cuivreux, une solution de 2 gr. du diazo dans 25 gr. d'acide sulfurique, mais le cyanure et le diazo précipitent, et aucune réaction n'a pu être mise en évidence.

IV

Oxydation

de l'acide 1 amino - 2 anthrol - 4 sulfonique sur les carbones 1 et 2.

Préparation

de l'acide 1 anthraquinone - 4 sulfonique.

1 gr. d'acide amino-anthrol-sulfonique est mis en suspension dans 20 cmc. d'eau. On y ajoute à froid 10 gr. d'acide sulfurique à 10 % puis, en agitant, une solution de 1 gr. de bichromate de potassium dans 5 cmc. d'eau.

La masse prend aussitôt une teinte brun rouge, qui vire peu à peu au rouge brique, et des aiguilles rouges ne tardent pas à se déposer. Ce dépôt cristallisé est filtré au bout d'une heure, lavé avec très peu d'eau froide, et redissous dans 20 cmc. d'eau chaude. La solution est filtrée pour séparer les impuretés, puis refroidie. L'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, provoque la précipitation immédiate de l'acide 1-2 anthraquinone 4 sulfonique en très fines aiguilles rouges qu'on filtre, lave avec un peu d'eau, puis un peu d'alcool.

Les eaux-mères de la préparation contiennent de l'ammoniaque, mise en évidence par ébullition avec un peu de soude caustique.

Une solution concentrée et chaude de l'acide libre, additionnée de la quantité théorique d'une solution con-

centrée de chlorure de baryum, abandonné, par refroidissement, de longues aiguilles brillantes, rouge grenat du sel de baryum, un peu moins soluble dans l'eau que l'acide libre.

ANALYSE DU SEL DE BARYUM.

Le sel, séché jusqu'à poids constant à 110°, perd un poids d'eau correspondant à une molécule d'eau pour un atome de baryum.

Eau		substance hydratée pesée	0,2308 gr.
		substance séchée à 110°	0,2252 gr.
		eau calculée pour $C^{14}H^7O^5SBa^{1/2} \frac{1}{2} H^2O$	: 2,46 %
		trouvé :	2,48 %.
Soufre		0,1034 gr. de substance —	0,0639 gr. SO^4Ba
		calculé pour $C^{14}H^7O^5Ba^{1/2} S \frac{1}{2} H^2O$	: 8,77 %
		trouvé :	8,49 %.
Baryum	...	0,1061 gr. de substance —	0,00337 SO^4Ba
		calculé :	18,81 % trouvé : 18,70 %.

Propriétés de l'acide 1 - 2 anthraquinone - 4 sulfonique.

Cet acide, qui cristallise en aiguilles prismatiques rouge vif, est assez soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, et l'acide acétique glacial chaud, très peu soluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

L'acide sulfurique concentré le dissout. La solution bleu violet restitue par dilution la coloration rouge orangé de la solution aqueuse.

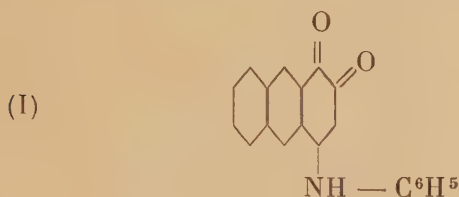
Le bisulfite fait virer instantanément la solution au jaune pâle, par réduction et formation de l'acide 1-2 dioxanthracène-4 sulfonique.

Les bases aromatiques primaires libres ou sous forme de leurs sels, se condensent immédiatement en solution aqueuse ou acétique, avec départ du groupement sulfo-

nique très mobile, en donnant des produits fortement colorés.

Nous donnerons l'exemple de la réaction de l'aniline, 2 gr. d'aniline en suspension aqueuse ou 2,8 gr. de son chlorhydrate dissous dans 20 cmc. d'eau sont ajoutés à froid à 5 gr. d'acide 1-2 anthraquinone-4 sulfonique dissous dans 100 cmc. d'eau. La réaction est instantanée et il se dépose un produit orangé, complètement insoluble, constitué par la 4 anilino-1-2 anthraquinone (I).

Le composé a été déjà préparé par Lagodzinski (1) par action de l'aniline à froid sur la β -anthraquinone



Le précipité, filtré, lavé à l'eau chlorhydrique pour éliminer toute trace d'aniline, puis à l'eau, est séché puis purifié par cristallisation de l'acide acétique glacial.

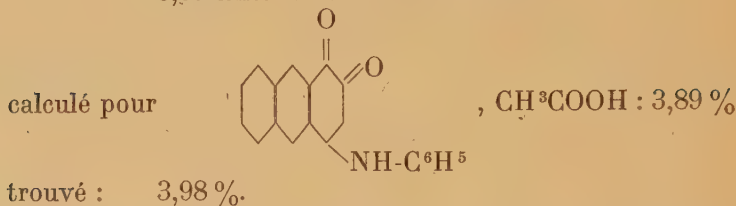
Une première fois, la solution acétique, rapidement amenée à petit volume par distillation, abandonna un corps cristallisé en aiguilles courtes rouge foncé. L'analyse d'azote donna un résultat qui concorde avec celui obtenu par Lagodzinski, qui proposa une formule d'addition avec une molécule d'acide acétique.

En fait, en chauffant le produit en présence d'acide sulfurique, on peut décèler un léger dégagement d'acide acétique, perceptible à l'odeur.

(1) *Loc. cit.*

ANALYSE :

Azote 19,13 mgr. de substance
0,67 cme. N² à 20° sous 742 mm.



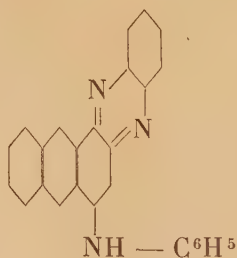
Une seconde et une troisième fois, la solution acétique plus diluée, abandonnée à une lente cristallisation, dépose de longues aiguilles fines rouge cerise plus clair. Le dosage d'azote indique qu'on se trouve en présence du produit cristallisé sans acide acétique, dont on ne perçoit d'ailleurs pas l'odeur en le chauffant en présence d'acide sulfurique.

ANALYSE :

Azote 17,30 mgr. et 15,15 mgr. de substance
0,68 cme. à 20°, 743 mm. et 0,61 cme. à 22°
738 mm.
calculé pour C²⁰H¹³O²N : 4,68 %
trouvé : 4,48 % et 4,53 %.

Les 0-diamines donnent des réactions plus compliquées en raison des deux possibilités de réactions qui se font simultanément : substitution du groupement sulfonique d'une part, et condensation sur le groupement quinonique d'autre part.

Cette dernière possibilité peut être mise en évidence par la réaction de l'o-phénylène diamine sur la 4-anilino 1-2 anthraquinone, qui conduit à la 4 anilino-anthraphénazine.



Préparation de la 4 anilino - anthraphénazine.

On chauffe quelques minutes à reflux, une solution de 3 gr. de la 4 anilino-1-2 anthraquinone et de 1 gr. d'o-phénylène-diamine dans 60 cmc. d'acide acétique glacial. La couleur rouge de la solution fonce rapidement. Après refroidissement, la 4-anilino-anthraphénazine est précipitée par addition d'environ 50 cmc. d'eau, filtrée et lavée à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides. On obtient après séchage, un produit brun rouge, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool éthylique, plus soluble dans l'alcool anylique et l'acide acétique. Il fond sans décomposition à 258°-260°.

ANALYSE :

Azote 9,29 mgr. de substance séchée à 110°
0,90 cmc. N² à 22° sous 758 mm.
calculé pour C²⁶H¹⁷N³ : 11,32 %
trouvé : 11,28 %.

Oxydation
de l'acide 1 amino - 2 anthrol - 4 sulfonique
sur les carbones 9 et 10.

Préparation
de l'acide 1 amino - 2 oxy-anthraquinone -
4 sulfonique.

Nous avons vu, dans la partie théorique, que l'oxydation de l'acide 1-amino-2 anthrol-4 sulfonique sur les carbones 9 et 10, nécessite une acétylation préalable des groupements amino et hydroxyle. Nous avons, au préalable, étudié cette acétylation dans la série naphtalénique, sur l'acide de Boeniger.

Triacétylation de l'acide de Boeniger.

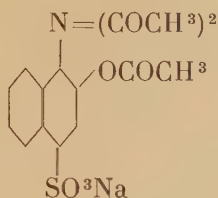
Un mélange de :

4 gr. d'acide de Boeniger
2 gr. d'acétate de soude anhydre
40 cme. d'anhydride acétique

est chauffé pendant dix minutes environ, jusqu'à dissolution complète. Par refroidissement tout se prend en masse cristalline. Le produit est filtré et essoré. Le filtrat est concentré sous vide, pour chasser la plus grande partie de l'anhydride acétique. Après refroidissement de la solution restante, on obtient encore un précipité qu'on filtre, essore

et joint à la première fraction. Le précipité global, mis en suspension dans très peu d'eau et fortement agité, est ensuite exactement neutralisé à froid avec de la soude à 10 %, qui le dissout. La solution, abandonnée à elle-même, dépose, peu à peu, des aiguilles blanches qu'on peut ensuite purifier par recristallisation dans l'alcool. Le composé ainsi obtenu ne se diazote plus.

Le dosage d'azote correspond au sel de sodium du dérivé triacétylé



ANALYSE :

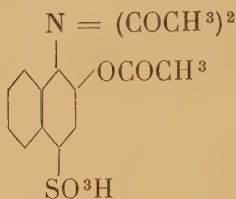
Azote 19,39 mgr. de substance
 0,63 cme. N² à 21° sous 734 mm.
 calculé pour C¹⁶H¹⁴O⁷NSNa : 3,61 %
 trouvé : 3,64 %.

Préparation de l'acide libre du dérivé triacétylé.

Le composé, filtré de la masse cristalline de préparation résultant de l'acétylation, et essoré à froid, est repris par la quantité juste nécessaire d'eau, pour tout dissoudre en tiédissant. Après refroidissement, on ajoute 10 cme. d'acide chlorhydrique concentré. Au bout d'une heure environ, il se dépose des aiguilles blanches du dérivé acétylé, sous forme de l'acide libre.

PROPRIÉTÉS. — Ce dérivé se présente sous l'aspect d'aiguilles blanches, très solubles dans l'alcool et l'eau, et qui recristallisent très difficilement dans l'alcool. On les purifie, par contre, aisément, par dissolution dans très peu d'eau chaude et addition, à la solution refroidie, de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Toutefois, la cristallisation,

lente à s'amorcer, n'est complète qu'au bout de plusieurs heures



ANALYSE :

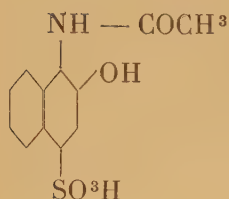
Azote	18,80 mgr. de substance
	0,035 cmc. N ² à 19° sous 733 mm.
	calculé pour C ¹⁶ H ¹⁵ O ⁷ SN : 3,86 %
	trouvé : 3,83 %.
Soufre	0,1214 gr. de substance — 0,0784 gr. SO ⁴ Ba
	calculé : 8,76 % trouvé : 8,87 %.

Préparation
de l'acide N - acétylamino - 2 naphтол - 4 sulfonique.
Saponification du dérivé triacétylé.

2 gr. du dérivé triacétylé sont dissous dans 20 cmc. d'eau, et la solution additionnée de 2 gr. 5 de soude caustique à 40° B.

On chauffe 1 h. 1/2 à 2 h. à l'ébullition. La solution brune est amenée à petit volume, refroidie et acidulée avec de l'acide chlorhydrique concentré. Au bout d'un temps plus ou moins long, suivant la concentration, on obtient une prise en masse cristalline.

Le produit obtenu, purifié par recristallisation dans l'eau, est blanc, très soluble dans l'eau. Les analyses d'azote et de soufre correspondent à un dérivé mono acétylé. Ce dérivé ne se diazotant pas, nous devons conclure que le groupement acétyle est fixé sur l'azote.



ANALYSE :

Azote 19,52 mgr. de substance
0,84 à 21° sous 739 mm.
calculé pour $C^{12}H^{11}O^5NS$: 4,98 % trouvé : 4,85 %.
Soufre 0,1372 gr. de substance : 0,1149 gr. SO^4Ba
calculé : 11,36 % trouvé : 11,50 %.

**Acétylation
de l'acide 1 amino - 2 anthrol - 4 sulfonique.**

Un mélange de :

5 gr. d'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique
2 gr. d'acétate de sodium
20 cmc. d'anhydride acétique

est chauffé 2 ou 3 minutes à 50° jusqu'à dissolution complète, laquelle se fait plus rapidement que dans le cas de l'acide de Boeniger.

La solution brun foncé, qui se prend en masse par refroidissement, est abandonnée pendant 24 heures. La masse cristallisée vert foncé obtenue est filtrée et essorée à fond.

Le filtrat est concentré sous vide jusqu'à prise en masse du résidu. On reprend par l'eau ce résidu, jusqu'à dissolution, et on précipite de la solution obtenue un produit encore impur par quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré à froid. Ce produit est joint à celui résultant de la première filtration, pour être purifié. Pour cela on redissout le tout dans 40 cmc. d'eau environ, on ajoute un peu de noir animal et porte quelques instants à l'ébullition. La

solution filtrée est brun clair. On la traite, après refroidissement, par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré qui provoquent la précipitation d'un corps cristallisé en petites feuilles de couleur chamois clair.

PROPRIÉTÉS. — Petites feuilles cristallines peu colorées à l'état pur, très solubles dans l'eau. La solution aqueuse diluée est jaune et présente une fluorescence bleu violet. Si on la rend ammoniacale, elle devient jaune clair à forte fluorescence verte.

Après 3 recristallisations successives, le produit séché à 105° jusqu'à poids constant, donne les chiffres suivants pour les dosages d'azote et de soufre :

Azote 19,23 de substance

0,61 cmc. N² à 19° sous 743 mm.

calculé pour le dérivé diacétyle : C¹⁸H¹⁵O⁶NS : 3,75 %

calculé pour le dérivé triacétyle : C²⁰H¹⁷O⁷NS : 3,34 %

trouvé : 3,63 %.

Soufre 0,1288 gr. de substance 0,0784 gr. de SO²Ba

calculé pour le dérivé diacétyle : 8,58 %

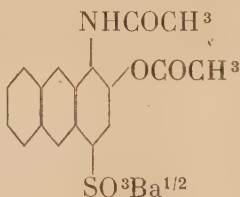
calculé pour le dérivé triacétyle : 7,71 %

trouvé : 8,35 %.

Il semble donc qu'on se trouve en présence d'un mélange des dérivés di et triacétylés.

Nous devons, en effet, pu séparer les deux dérivés par la différence de solubilité de leurs sels de baryum.

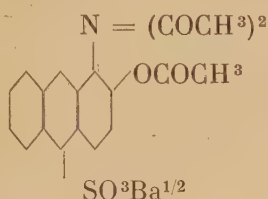
Le sel de baryum du dérivé diacétyle cristallise en premier lieu :



ANALYSE :

Sel de baryum du *dérivé diacétylé* :

Azote	19,41 mgr. de substance séchée à 105°	
	0,50 cmc. N ² à 20° sous 727 mm.	
	calculé pour C ¹⁸ H ¹⁴ O ⁶ NSBa ^{1/2} :	2,90 %
trouvé :	2,87 %.	
Soufre	0,1264 gr. de substance —	0,0656 gr. SO ⁴ Ba
calculé :	7,26 %	trouvé : 7,13 %.



Sel de baryum du *dérivé triacétylé* :

Azote	19,13 mgr. de substance	
	0,53 cmc. N ² à 20° sous 733 mm.	
	calculé pour C ²⁰ H ¹⁶ O ⁷ NSBa ^{1/2} :	3,17 %
trouvé :	3,12 %.	
Soufre	0,1156 gr. de substance —	0,0550 gr. SO ⁴ Ba
calculé :	6,62 %	trouvé : 6,53 %.

REMARQUE. — Un chauffage plus long, durant la préparation, permettrait sans doute d'augmenter la proportion du *dérivé triacétylé*, mais, dans ce cas, le rendement diminue en raison d'une altération partielle du produit.

Préparation
de l'acide 1 amino - 2 oxy-anthraquinone -
4 sulfonique.

4 gr. du mélange des dérivés di et triacétylés dissous dans 80 cmc. d'eau sont additionnés à froid de la solution suivante :

3 gr. de bichromate de potassium
5 gr. d'acide sulfurique concentré
30 emc. d'eau.

La solution qui vire au rouge sang, est portée 3 à 4 heures à 50-60°. Après refroidissement la liqueur est plus fortement acidifiée par addition de 10 gr. d'acide sulfurique concentré.

La solution abandonne lentement un produit rouge amorphe, dont la précipitation n'est complète qu'au bout d'un mois environ.

Ce produit, filtré, est sommairement lavé à l'eau pour enlever l'excès d'acide, puis séché. On le reprend alors par du phénol au bain-marie bouillant à raison de 10 gr. de phénol pour 1 gr. de produit. Celui-ci se dissout en partie, la solution laissant un insoluble rouge qu'on filtre, essore, puis sèche sous vide.

La solution phénolique rouge foncé traitée par son volume d'éther abandonne un précipité floconneux brun, qu'on filtre, lave à l'éther et sèche sous vide à 100°.

Ce produit contient du chrome à l'état complexe, du soufre et de l'azote dans une proportion qui correspondrait à peu près à un atome de chacun de ces 3 éléments, pour 2 noyaux anthraquinoniques. Ces résultats d'analyse ne se prêtent guère à une interprétation plausible de la constitution de cette laque de chrome. Par contre, le produit insoluble dans le phénol permet de conclure à un résultat positif.

Après trois dissolutions dans l'eau ammoniacale suivies de trois cristallisations successives, par addition d'acide chlorhydrique dilué, on arrive finalement à obtenir, avec de très faibles rendements d'ailleurs, un produit brun jaune cristallisé en très fines aiguilles. Ce composé, exempt de chrome, se dissout dans l'eau en donnant une solution rouge orangé, virant au violet rouge par addition d'alcali. La nature anthraquinonique est mise en évidence par

l'action de l'hydrosulfite, qui fait virer la solution du rouge au jaune pâle, l'addition de soude caustique donnant ensuite une coloration rouge sang intense. Les dosages de soufre et d'azote confirment qu'on se trouve en présence d'acide 1 amino-2 oxy-anthraquinone-4 sulfonique.

ANALYSES :

Azote 10,52 mgr. de substance séchée à 105°
20,22
0,385 cmc. N² à 24° sous 745 mm. 0, 76 cmc.
N² à 22° sous 738 mm.
calculé pour C¹⁴H⁹O⁶SN ; 4,38 %.
trouvé : 4,22 % 4,23 %.

Soufre 0,0676 gr. substance — 0,0490 gr. SO⁴Ba
calculé : 10,03 % trouvé : 9,73 %.

L'addition de quelques gouttes d'une solution concentrée de chlorure d'ammonium, à la solution ammoniacale de cet acide, provoque la précipitation d'un feutrage de très fines aiguilles rouge violacé, du sel d'ammonium.

ANALYSE :

Azote 12,85 mgr. de substance séchée à 105°
0,99 cmc. N² à 27° sous 739 mm.
calculé pour C¹⁴H¹²O⁶SN² : 8,33 % trouvé : 8,51 %.

CONCLUSIONS

La présente étude nous permet de tirer les conclusions suivantes :

Le 1 nitroso-2 anthrol se comporte vis-à-vis du bisulfite de sodium de façon analogue à l' α -nitroso- β naphtol, et forme une combinaison bisulfitique que nous avons pu isoler à l'état cristallisé et pur.

Ce composé conduit, par action de l'acide chlorhydrique et du gaz sulfureux, à l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique en tous points comparable à l'acide de Boeniger, son correspondant dans la série naphtalénique, tant par son mode de préparation que par ses propriétés physiques et chimiques. Les deux principales de ces dernières sont :

1° la grande vulnérabilité des fonctions hydroxyle et amine, vis-à-vis des agents d'oxydation.

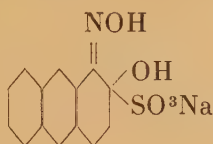
2° les possibilités de diazoter cet acide, en présence du sulfate de cuivre comme catalyseur, qui oriente la réaction en évitant l'oxydation.

Une seule propriété qui tient à la nature anthracénique de l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique, différencie celui-ci de l'acide de Boeniger. C'est la possibilité de réaliser une oxydation sur les carbones 9 et 10, dans le but d'obtenir l'acide 1 amino-2 oxy-anthraquinone-4 sulfonique. Cette réaction, que nous avons effectivement réalisée au moyen de l'acide chromique, est toutefois

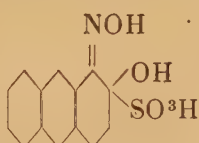
compliquée par la formation d'un produit secondaire anthraquinonique, contenant du chrome à l'état complexe. Ce composé constitue, en quelque sorte, une laque de chrome soluble, formée en nature, qui teint la laine en un rouge grenat.

Composés nouveaux décrits dans le présent travail.

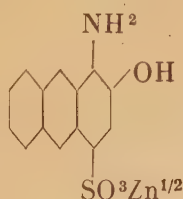
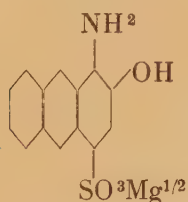
1° Combinaison bisulfitique du 1 nitroso-2 anthrol, sel de sodium :



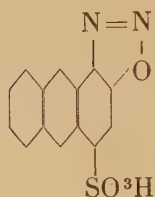
2° Combinaison bisulfitique du 1 nitroso-2 anthrol, acide libre :



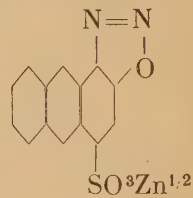
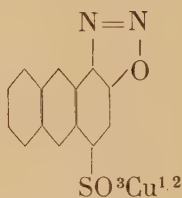
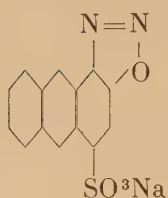
3° et 4° Sels de magnésium et de zinc de l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique :



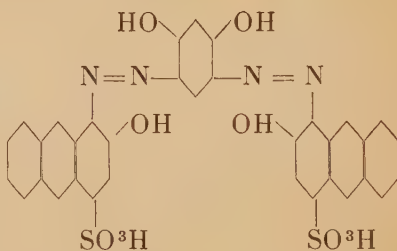
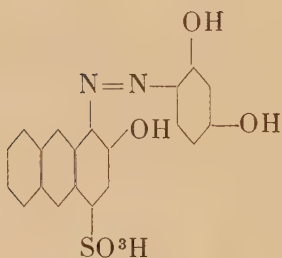
4° Diazo de l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique, point de décomposition : 170°.



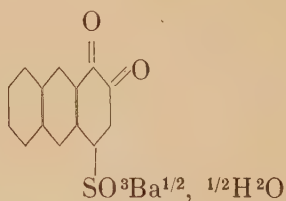
6°, 7° et 8° Sels de sodium, cuivre et zinc du précédent :



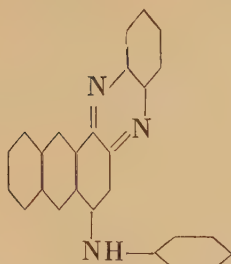
9° Mélange de 2 colorants, produits de copulation de ce diazo avec la résorcine :



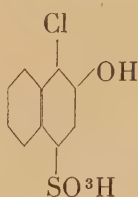
10° Sel de baryum de l'acide β -anthroquinone-4 sulfonique :



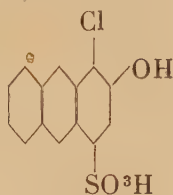
11° 4 anilino-anthraphénazine p. f. 258°-260° :



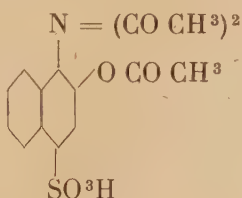
12° Acide 1 chloro-2 naphtol-4 sulfonique :



13° Acide 1 chlore-2 anthrol-4 sulfonique :

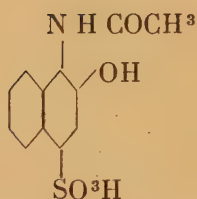


14° Dérivé triacétylé de l'acide de Boeniger :



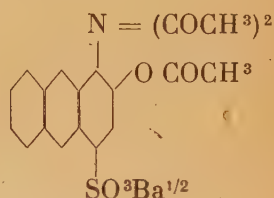
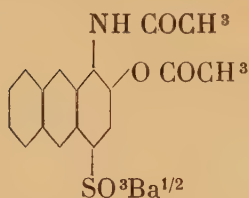
15° Sel de sodium du précédent :

16° Dérivé monoacétylé sur l'azote de l'acide de Boeniger :

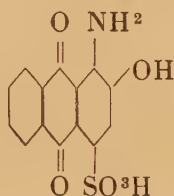


17° Mélange des dérivés di et tri acétylés de l'acide 1 amino-2 anthrol-4 sulfonique :

18° et 19° Les sels de baryum de chacun des deux précédents :



20° Acide 1 amino-2 oxy-anthraquinone-4 sulfonique :



21° Sel d'ammonium du précédent :

22° Laque de chrome dérivée de l'acide 1 amino-2 oxy-anthraquinone-4 sulfonique.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Le Mazurium, élément N^o 43.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 décembre 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

